PATENT COOPERATION TREATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	in its capacity as elected Office
International application No.	Applicant's or agent's file reference
PCT/FI00/00084	31745
International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
Applicant	
LINDSTRÖM, Mari et al	
1. The designated Office is hereby notified of its election made. X in the demand filed with the International Preliminar 22 June 2000	y Examining Authority on: (22.06.00) national Bureau on:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes	Authorized officer Nestor Santesso
1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740 14 35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/42490 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: C08F 2/24, D21H 17/37 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)

PCT/EP99/00804 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1999 (06.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 06 745.3 18. Februar 1998 (18.02.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIG, Joachim [DE/DE]; Auf dem Broich 25, D-51519 Odenthal (DE). WENZ, Eckhard [DE/DE]; Suevenstrasse 5, D-50679 Köln (DE). SACKMANN, Günter [DE/DE]; Friedenbergerstrasse 11, D-51379 Leverkusen (DE). ROICK, Thomas [DE/DE]; Willi-Baumeister-Strasse 54, D-51375 Leverkusen (DE). THIELE, Bernd [DE/DE]; Brombeerweg 4, D-51519 Odenthal (DE). KINKEL, Gabriele [DE/DE]; Maria Montessori-Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIJLSTRA, Johan [NL/DE]; Morsbroicher Strasse 29, D-51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO. NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: FINE-PARTICLE POLYMER DISPERSIONS FOR PAPER SIZING
- (54) Bezeichnung: FEINTEILIGE POLYMERDISPERSIONEN ZUR PAPIERLEIMUNG

(57) Abstract

The novel aqueous polymer dispersions based on styrol(meth)acrylic acid ester copolymers are obtained by radically initiated emulsion polymerization of (a) 30 to 60 wt. % of at least one optionally substituted styrol; (b) 60 to 30 wt. % of at least one (meth)acrylic acid C1-C4 alkyl ester; (c) 0 to 10 wt. % of other ethylinically unsaturated copolymerizable monomers and (d) 10 to 40 wt. % degraded starch with a molar weight Mn = 500 to 10,000, in the presence of a graft-active, water-soluble redox system. Said dispersions are quite suitable for use as paper sizing agents.

(57) Zusammenfassung

Die neuen wäßrigen Polymerdispersionen auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten sind erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols; (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C1-C4-alkylesters; (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren, (d) 10 bis 40 Gew. % abgebauter Starke mit einem Molgewicht Mn = 500 bis 10000, in Gegenwart eines pfropfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems und eignen sich hervorragend als Leimungsmittel für Papier.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BB BB BB BB BB BB BC CC CC CC CC CD DC DE EE	Albanien Armenien Osterreich Australien Aserbaidschan Rosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark Estland	ES FI FR GA GB GE GH GN HU IE IL IS IT JP KE KG KP KR LC LL LK LR	Spanien Fianland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia	LS LT LU LV MC MD MG MK MI MN MN MR MV MN NO NZ PL PT RO SE SG	Lesotho Litauen Luxemburg Letiland Monaco Republik Moldan Madagaskar Die chemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neusceland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TI TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Turkmenistan Türkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
---	---	--	--	--	---	--	--

WO 99/42490

Feinteilige Polymerdispersionen zur Papierleimung

Gegenstand der Erfindung sind feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Leimungsmittel für Papier, Karton und Pappe.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen als Leimungsmittel zur Herstellung graphischer Papiere, die für moderne Druckverfahren verwendet werden, da sie sowohl ein gutes Druckbild im Inkjetdruck erzeugen als auch eine gute Toneradhäsion aufweisen, wie sie z.B. für den Einsatz in Laserdruckern oder Kopiergeräten gefordert ist.

Leimungsmittel für Papier auf Basis von Styrol/Acrylester-Dispersionen sind bekannt.

So beschreibt die japanische Anmeldung JP 58/115196 wäßrige Dispersionen auf Basis von Styrol/Acrylester-Copolymerisaten, gepfropft auf wasserlösliche hochmolekulare Polyhydroxyverbindungen u.a. Stärke, als Papierverfestiger mit Leimungseffekt. Diese Pfropfcopolymerisate werden erhalten, indem man Styrol und einen Acrylester wie n-Butylacrylat in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Stärke unter Bildung einer wäßrigen Dispersion polymerisiert. Stärke wird bei dem beschriebenen Verfahren in hochmolekularer Form eingesetzt und vor der Polymerisation nicht weiter abgebaut. Die verwendeten Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid besitzen zudem eine unbefriedigende Pfropfaktivität, so daß nur grobteilige Dispersionen mit niedriger Pfropfausbeute gewonnen werden, die zwar zur Erhöhung der Festigkeit verwendet werden können, deren Leimungswirkung jedoch unbefriedigend ist. Besonders fällt die Leimungswirkung dieser Produkte ab auf Papieren, die mit Alkyldiketen (AKD) oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) in der Masse vorgeleimt sind, wie sie üblicherweise zur Herstellung graphischer Papiere verwendet

15

The state of the s

5

10

20

30

werden, sowie bei sauren Tinten, wie sie z.B. im Hercules Sizing Test zur Prüfung der Leimungswirkung eingesetzt werden.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A 257 412 und EP-A 276 770 sind Pfropfcopolymerisate von Acrylnitril und Acrylsäureestern auf Stärke beansprucht, die ebenfalls in Form feinteiliger wäßriger Dispersionen zur Papierleimung eingesetzt werden.

Bekannt sind weiterhin feinteilige Leimungsmitteldispersionen die durch Emulsionspolymerisation von Monomeren wie z.B. Acrylnitril, Butylacrylat oder Styrol in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden polymeren anionischen Emulgatoren erhalten werden (vgl. EP-A 331 066 und EP-A 400 410).

Diese, aus dem Stand der Technik bekannten Dispersionen zeigen besonders auf neutralen und kreidehaltigen Papieren ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften. Allerdings sind sie gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie z.B. Ca²⁻ oder Al³⁺ von geringer Stabilität. Dies kann unter ungünstigen Praxisbedingungen zu Ausfällungen in der Leimpresse und damit zu einer Beeinträchtigung ihrer Leimungswirkung führen.

Es wurden nun feinteilige Polymerdispersionen von Stärke-Pfropfcopolymerisaten auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureestern mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften gefunden.

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man

als ethylenisch ungesättigte Monomere

25

10

15

25

30

- (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens cines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters,
- 5 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,

als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem Molgewicht $M_n = 500$ bis 10 000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt.

und als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.

Als Monomere der Gruppe (a) geeignet sind Styrol sowie substituierte Styrole wie

α-Methylstyrol oder Vinyltoluol oder Mischungen daraus.

Als Monomere der Gruppe (b) kommen Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester oder deren Gemische in Frage, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- oder 2-Butylacrylat sowie die entsprechenden Butylmethacrylate, weiterhin Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat oder Propylmethacrylat. Bevorzugt ist eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacrylaten, wobei das Mischungsverhältnis 10:90 bis 90:10 betragen kann. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat sowie Mischungen aus n-Butylacrylat und Mischungen aus n-Butylacrylat.

Als Monomere der Gruppe (c) kommen weitere ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage wie Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat sowie weitere Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Alkoholen, die mehr als vier C-Atome aufweisen, weiterhin Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat oder auch anionische Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure. Besonders bevorzugt als Monomere der Gruppe (c) sind Acrylsäure und Styrolsulfonsäure.

Die Gew.-% an Komponenten (a) bis (d) beziehen sich auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, d.h. die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis (d).

Als Stärke kommen native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais, Reis- oder Tapiokastärke in Betracht, wobei Kartoffelstärke bevorzugt ist. Bevorzugt werden Stärketypen mit einem hohen Gehalt an Amylopektin von 80 % und höher eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Kartoffelstärke mit einem Amylopektingehalt >95 %.

Ebenso können chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylstärken eingesetzt werden oder auch Stärken, die anionische Gruppen enthalten
wie z.B. Phosphatstärke, oder auch kationisierte Stärken, die quarternäre Ammoniumgruppen enthalten, wobei ein Substitutionsgrad DS = 0,01-0,2 bevorzugt ist.
Der Substitutionsgrad DS gibt dabei die Zahl der kationischen Gruppen an, die
durchschnittlich pro Glucoseeinheit in der Stärke enthalten sind. Besonders bevorzugt sind amphotere Stärken, die sowohl quatärnäre Ammoniumgruppen als auch
anionische Gruppen wie Carboxylat und/oder Phosphatgruppen enthalten und die
gegebenenfalls auch chemisch modifiziert sein könen, z.B. hydroxyalkyliert oder
alkylverestert.

20

25

30

15

10

Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt werden, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfropfeopolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber.als 100 %) in Konzentrationen von 0.3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwen-

30

1)

det. Die Menge an Wasserstoffperoxid richtet sich danach, bis zu welchem Molgewicht die Stärke abgebaut werden soll.

Bevorzugt weisen die so abgebauten Stärken (dy ein mittleres Molgewicht M_n von 500 bis 10000 auf, wodurch einerseits eine gute Dispergierung der Emulsionspolymerisate gewährleistet und andererseits eine vorzeitige Vernetzung und Ausfällung des Polymerisationsansatzes vermieden wird. Das mittlere Molgewicht der abgebauten Stärke kann nach bekannten Methoden leicht über gelchromatographische Analysenverfahren nach Kalibrierung z.B. mit Dextranstandards ermittelt werden. Zur Charakterisierung geeignet sind auch viskosimetrische Verfahren, wie sie z.B. beschrie-10 ben sind in "Methods in Carbohydrate Chemistry"; Volume IV, Academic Press New York and Frankfurt, 1964, S.127". Die so ermittelte Intrinsic Viskosität beträgt bevorzugt 0,05 bis 0,12 dl/g.

Die Polymerisation wird in der Regel so durchgeführt, daß zu der wäßrigen Lösung 15 der abgebauten Stärke sowohl die Monomeren, entweder einzeln oder als Mischung, zugesetzt werden als auch der zur Initiierung der Polymerisation geeignete Radikalstarter.

Zur Erhöhung der Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz anionische 20 oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfonat, Natriumdodecylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether usw. zugesetzt werden, die jedoch in der Regel die Leimungswirkung verschlechtern und meist zu einer unerwünschten Schaumbildung neigen. Bevorzugt wird die Polymerisation deshalb emulgatorfrei 25 durchgeführt.

> Geeignet sind jedoch polymere anionische Emulgatoren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, z.B. auf Basis von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten oder von sternförmig verzweigten Oligourethanen, wie sie z.B. in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 331 066 und EP-A 400 410 beschrieben sind.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre z.B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation ist auf gute Durchmischung mit Hilfe eines geeigneten Rührers zu achten.

5

Die Polymerisation kann sowohl im Zulaufverfahren als auch nach einem batch-Verfahren bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C, bevorzugt zwischen 70 und 95°C durchgeführt werden. Temperaturen über 100°C sind möglich, wenn man in einem Druckreaktor unter Überdruck arbeitet. Möglich ist auch eine kontinuierliche Polymerisation in einer Rührkessel-Kaskade oder einem Strömungsrohr.

10

Im Zulaufverfahren, das zur Gewinnung einer feinteiligen Dispersion bevorzugt ist, werden die Monomeren sowie der Radikalstarter in einem Rührwerkskessel gleichmäßig der Stärkelösung zudosiert. Um besondere Effekte zu erzielen, kann auch eine ungleichmäßige oder gestaffelte Zugabe einzelner Komponenten erfolgen. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 0,75 und 4 Stunden.

15

20

25

Zur Initiierung der Polymerisation sind pfropfaktive wasserlösliche Redoxsysteme geeignet. Konventionelle wasserlösliche Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid usw., gegebenenfalls in Gegenwart konventioneller Reduktionsmittel wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsaure usw. sind zwar zur Polymerisation geeignet, führen aber zu grobteiligen Dispersionen, die nur einen unzureichenden Pfropfgrad aufweisen und in ihrer Leimungswirkung unbefriedigend bleiben. Weniger geeignet sind weiterhin öllösliche und nur wenig wasserlösliche organische Peroxide oder Azo-Initiatoren als Radikalstarter, da sie nur instabile Dispersionen mit hohen Koagulatanteilen liefern, die für den gewünschten Einsatzzweck unbrauchbar sind.

Als wasserlösliche Startersysteme mit hoher Pfropfaktivität geeignet sind Redoxsysteme aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen wie Cer-, Mangan- oder
Eisen(II)salze, wie sie z.B. in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie
4.Auflage, Band E20, S. 2168" beschrieben sind. Besonders geeignet ist das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)-salz wie Eisen(II)sulfat, das feinteilige Dispersionen mit hoher Pfropfausbeute liefert. Als Pfropfausbeute wird der
Anteil des Polymeren verstanden, der nach Abschluß der Polymerisation chemisch an
die Stärke gekoppelt ist. Die Pfropfausbeute sollte zur Erzielung feinteiliger und gut
wirksamer Dispersionen möglichst hoch sein.

10

5

Die Polymerisation wird üblicherweise so gefahren, daß das Schwermetallsalz des Redoxsystems wie z.B. das Eisen(II)salz dem Ansatz bereits vor der Polymerisation zugesetzt wird, während Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit den Monomeren, aber getrennt zudosiert wird. Eisen(II)salz wird üblicherweise in Konzentrationen von 10 - 200 mg/l Fe⁻⁺-Ion bezogen auf die gesamte Dispersion eingesetzt, wobei auch höhere und niedrigere Konzentrationen möglich sind. Wasserstoffperoxid (ber. als 100 %) wird in Konzentrationen von 0,2 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf Monomer zugesetzt. Diese Menge ist zusätzlich zu der Menge an Wasserstoffperoxid zu rechnen, die zum Stärkeabbau verwendet wird.

20

15

Zusätzlich können die oben genannten konventionellen Starter mit verwendet werden. Vorteile bietet besonders die Zugabe weiterer Reduktionsmittel, die bevorzugt mit dem Eisensalz vor der Polymerisation vorgelegt werden. Als Reduktionsmittel kommen z.B. Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure in Frage.

25

Das Molgewicht des aufgepfropften Polymeren kann zusätzlich eingestellt werden durch die Mitverwendung von Kettenüberträgern oder Reglern wie z.B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan usw.

10

15

20

25

30

Polymerisationen mit dem Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen ergeben feinteilige Dispersionen mit guter Leimungswirkung. Die Polymerisation kommt jedoch bei Umsätzen von z.B. 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer meist zum Erliegen, so daß relativ hohe Restmonomergehalte verbleiben, die eine aufwendige Entmonomerisierung z.B. durch Destillation und Entgasung im Vakuum erfordern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Polymerisation bis zu sehr hohen Umsätzen und bis zu sehr niedrigen Restmonomergehalten weitergeführt werden kann, wenn man anschließend an die Polymerisation mit dem wasserlöslichen Redoxsystem einen öllöslichen, in Wasser schwerlöslichen Radikalstarter zur Nachaktivierung zusetzt und die Polymerisation damit zu Ende führt.

Als öllösliche, in Wasser schwerlösliche Radikalstarter kommen z.B. übliche organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxidicarbonat in Frage.

In diesem Fall polymerisiert man zunächst z.B. mit Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat mit hoher Pfropfausbeute bis zu einem Umsatz von ca 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer und gibt anschließend zur Nachaktivierung z.B. ein öllösliches, in Wasser schwerlösliches organisches Peroxid zu, wobei ein Umsatz >99,8 % und ein Restmonomer-gehalt <100 ppm erreicht und auf eine Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

In Wasser schwerlöslich soll hier bedeuten, daß weniger als 1 % des organischen Peroxids in Wasser bei Raumtemperatur vollständig löslich sind.

Bei Polymerisationsverfahren ohne Nachaktivierung ist der Restmonomergehalt so hoch, daß eine nachträgliche Entmonomerisierung z.B. durch eine Wasserdampfdestillation oder durch Einleiten eines Gasstromes erforderlich ist, um den Restmonomergehalt unter geforderte Grenzwerte zu halten und eine Geruchsbelästigung in

der Anwendung zu vermeiden. Die Pfropfreaktion mit einem wasserlöslichen Redoxsystem wie z.B Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat sowie die anschließende Nachaktivierung mit einem in Wasser schwerlöslichen organischen Peroxid wie t-Butylhydroperoxid ist deshalb besonders bevorzugt. Ohne die Qualität der Dispersion negativ zu beeinflussen, können so Restmonomergehalte <100 mg/kg erhalten werden, so daß auf eine aufwendige Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2,5 bis 9, vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3 bis 5,5 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumcarbonat usw. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bevorzugt ist eine Einstellung des pH-Wertes auf 5 bis 7 anschließend an die Polymerisation mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak.

15

30

5

10

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt zwischen 10 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 18 und 30 Gew.-%. Die Viskosität einer 25 %igen Dispersion liegt zwischen 3 und 30 mPas.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen eine sehr niedrige Teilchengröße unter 100 nm, vorzugsweise 50 bis 90 nm auf. Die Teilchengröße kann bestimmt werden z.B. durch Laserkorrelationsspektroskopie oder durch Trübungsmessung. Bei der Trübungsmessung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen weisen diese bei einer Verdünnung auf einem Wirkstoffgehalt von 2,5 % (1:10) eine Extinktion zwischen 0,25 und 1,2 auf, gemessen in einer 1 cm Küvette bei 660 nm.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität ist es vorteilhaft, die im Redoxsystem verwendeten Schwermetallionen anschließend an die Polymerisation durch Komplexbildner zu binden, wozu Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibernsteinsäure, Citronensäure bzw. ihre Salze geeignet sind. Die Einsatzmenge der Komplexbildner

10

15

20

25

30

richtet sich dabei nach der Menge an eingesetztem Schwermetallsalz. Üblicherweise werden die Komplexbildner in Konzentrationen von 1 bis 10 mol, bevorzugt in Konzentrationen von 1,1 bis 5 mol pro mol Schwermetallion eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen handelt es sich um Oberflächenleimungsmitteln mit schwach anionischem, amphoterem oder kationischem Ladungscharakter und geringer Neigung zur Schaumbildung, die ein breites Anwendungsspektrum besitzen. Sie sind geeignet zur Oberflächenleimung aller in der Praxis hergestellten Papierqualitäten, z.B. von alaunhaltigen, alaunfreien, mit Kaolin oder
Kreide gefüllten sowie Holzschliff oder Altpapier enthaltende Rohpapiere, die
sowohl sauer als auch neutral oder alkalisch hergestellt sein können und die ungeleimt oder auch in der Papiermasse z.B. mit Alkylketendimer oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid vorgeleimt sein können. Insbesondere diejenigen erfindungsgemäßen
Polymerdispersionen, die als Monomerkomponenten eine Mischung aus mindestens
zwei isomeren (Meth)acrylsäure(C₁-C₄)estern enthalten zeichnen sich durch eine
hervorragende Leimungswirkung auf in der Masse vorgeleimten Papieren sowie
einen deutlich verbesserten Leimungseffekt gegenüber sauren Tinten aus.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können mit allen bei der Oberflächenleimung gebräuchlichen Verfahrensmethoden verarbeitet und in der Leimpressenflotte auf die Oberfläche von Papier aufgetragen werden. Üblich ist der Einsatz in wäßriger Lösung zusammen mit 5 bis 20 Gew.-% Stärke sowie gegebenenfalls Pigmenten und optischem Aufheller in der Leimpresse oder in modernen Auftragsaggregaten wie Filmpresse, Speedsizer oder Gate roll. Die Menge an Leimungsmittel in der Flotte richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Üblicherweise liegt die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen in der Flotte zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% Festsubstanz, bevorzugt zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%. Die auf das Papier aufgebrachte Menge wird durch die Naßaufnahme der gegebenenfalls vorgeleimten Papiere bestimmt. Als Naßaufnahme ist die Menge an Leimpressenflotte zu verstehen, die bezogen auf den trockenen Faserstoff, von diesem aufgenommen werden kann und die u.a. durch die Vorleimung in der

Papiermasse beeinflußt werden kann. In Abhängigkeit von der Naßaufnahme liegt die Menge des vom Papier aufgenommenen Leimungsmittels bei 0,03 bis 1,2 Gew.-% Festsubstanz bez. auf trockenen Faserstoff, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 Gew.-%.

5

10

15

20

30

Zusätzlich können die Leimpressenflotten feinteilige Pigmente zur Verbesserung der Bedruckbarkeit enthalten wie z.B. Kreide, gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titandioxid, Bariumsulfat oder Gips. Üblich beim Einsatz auf graphischen Papieren ist weiterhin der Zusatz von optischen Aufhellern zur Erhöhung des Weißgrades, gegebenenfalls unter Zusatz von Carriern wie z.B. Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Besonders vorteilhaft ist die gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen mit optischen Aufhellern, so daß Papiere mit hohem Weißgrad erhalten werden können. Überraschenderweise können auch Dispersionen mit amphoterem und kationischem Ladungscharakter zusammen mit optischen Aufhellern eingesetzt werden, ohne daß im Gegensatz zu üblichen kationischen Leimungsmitteln Ausfällungen auftreten bzw. ein Abfall des Weißgrades beobachtet wird.

Ebenso besonders vorteilhaft ist die Unempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen gegen Zusatz von Elektrolyten wie Na, Ca oder Al-Ionen, die in vielen Fällen z.B. durch Migration aus dem zu verarbeitenden Rohpapier in der Leimpressenflotte enthalten sein können oder auch gezielt zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt werden.

25 Besonders

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Leimungsmitteldispersionen zur Herstellung graphischer Papiere, die für alle üblichen modernen Druckverfahren verwendet werden. Beim Inkjetdruck sind z.B. eine hohe Tintenadsorptionsfähigkeit und eine schnelle Trocknung ohne Durchschlagen gefordert mit gleichzeitig gutem Ink hold-out, Erhalt einer hohen Farbdichte und einer hohen Auflösung sowie einer guten Wisch- und Wasserfestigkeit. Im Farbdruck ist eine hohe Kantenschärfe gefordert, wobei die einzelnen Farbtinten nicht ineinander verlaufen dürfen und eine

10

hohe Farbstärke, Brillanz und Lichtechtheit aufweisen sollen. Diese Anforderungen können durch die erfindungsgemäßen Dispersionen in hervorragender Weise erfüllt werden. Dispersionen mit amphoterem oder kationischem Ladungscharakter zeigen besondere Vorteile in der Wasserechtheit des Inkjetdrucks durch eine bessere Fixierung des Inkjetfarbstoffes.

Für den Einsatz der mit den erfindungsgemäßen Dispersionen ausgerüsteten Papieren bei elektrophotographischen Druckverfahren wie in Laserdruckern und Kopiergeräten ist gleichzeitig eine gute Toneradhäsion gefordert, d.h. der Toner muß mit hoher Wischfestigkeit auf dem Papier haften. Auch diese Forderung kann durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen auf z.B. mit Alkyldiketen vorgeleimten Papieren in hervorragender Weise erfüllt werden.

and in Administrating Conference on the contract of the contra

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

In einem 2 I-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- eine Mischung aus 160,6 g Styrol, 80,3 g n-Butylacrylat und 80,3 g tert-Butylacrylat
 - 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.
- Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 μm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,0 %.

Die feinteilige Dispersion weist einen Restmonomergehalt von 80 mg/kg Styrol, 90 mg/kg n-Butylacrylat sowie 50 mg/kg t-Butylacrylat auf.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E=0,63 (660 nm, 1 cm Küvette)

mittlere Teilchengröße 74,5 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

5 Beispiel 2

10

20

25

In einem 2 I-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man unter Rühren 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl[®] A 4692) in 536 g entionisiertem Wasser. Man löst die Stärke durch Erhitzen auf 85°C und gibt hintereinander 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von FeSO₄x7H₂O (0,72 mMol) und 4,0 g 35 %iges Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 4,3 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 127 g Wasser

10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g t-Butylhydroperoxid zur Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgerührt.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein 100μ -Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.

Man erhält eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 % und einem Trübungswert von $E=0.380~(1:10~{\rm verdünnt},\,660~{\rm nm})$. Die mittlere Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 62 nm.

Beispiel 3

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dis-30 pergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 1005 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

- Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man dosiert gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:
- eine Mischung aus 167 g Styrol, 68,5 g n-Butylacrylat und 68,5 g tert-Butylacrylat sowie 17,1 g Acrylsäure
 - 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.
- Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.
- Man filtriert über ein 100 μm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,7 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E=0.93, (660 nm, 1 cm Küvette)

mittlere Teilchengröße 78,6 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie):

Beispiel 4

25

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen

Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- eine Mischung aus 171,3 g Styrol, 85,6 g n-Butylacrylat und 64,2 g tert-Butylacrylat
- 10 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 μm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E = 0,69 (660 nm, 1 cm Küvette).

mittlere Teilchengröße 74,7 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

Beispiel 5

25

The second secon

15

Beispiel 1 wird wiederholt unter Einsatz nur eines Butylacrylates bei der Pfropfcopolymerisation:

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C.

Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) eine Mischung aus 160,6 g Styrol und 160,6 g n-Butylacrylat
- 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 μm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E = 0,57 (660 nm, 1 cm Küvette)
mittlere Teilchengröße 65,8 nm (bestimmt durch LKS)

Beispiel 6 Nachaktivierung mit H₂O₂

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jedoch zur Nachaktivierung 0,6 g Wasserstoffperoxid verwendet.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit akzeptablen Leimungswerten (Tabelle 1).

Die Dispersion enthält jedoch hohe Restmonomeranteile von 1675 mg/kg Styrol,

960 mg/kg n-Butylacrylat sowie 980 mg/kg t-Butylacrylat.

Beispiel 7

Beispiel 4 wird wiederholt unter Verwendung von 171,3 g Styrol und 149,8 g n-Butylacrylat.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,8 % und einem Trübungswert E = 0.97 (1:10 verdünnt, 660 nm, 1 cm Küvette).

10 Beispiel 8

15

30

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 109,5 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax® 15, Fa. Avebe) in 1056,5 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 105,1 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend rührt man für 15 min bei 86° C nach.

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- Monomermischung aus 167,0 g Styrol, 83,5 g n-Butylacrylat und 83,5 g t-Butylacrylat
- 25 2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgerührt und anschließend durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 9,9 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 16 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,6%. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,805 (660 nm, 1 cm-Küvette).

5

10

Beispiel 9

In einem 21-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 109,2 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692, Fa. Avebe) in 1062 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 71,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend rührt man für 15 min bei 86° C nach.

- Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:
 - Monomermischung aus 145,6 g Styrol, 102,8 g n-Butylacrylat und 85,6 g
 Methylmethacrylat

20

25

2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgerührt und anschließend durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 11,3 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 μm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,0 %. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,884 (660 nm, 1 cm-Küvette).

Beispiel 10

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 100,2 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax[®] 15, Fa. Avebe) in 926 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 67,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend rührt man für 15 min bei 86° C nach.

10

15

20

5

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) Monomermischung aus 168,75 g Styrol, 78,75 g n-Butylacrylat und 45,0 g Methylmethacrylat
 - 2) 85,3 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird der Reaktionsansatz mit 350 g vollentsalztem Wasser versetzt und danach 15 min bei 70° C nachgerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei 70° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 12 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

25

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8%. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,900 (660 nm, 1 cm-Küvette).

Anwendungsbeispiele:

Die Oberflächenausrüstung verschiedener Prüfpapiere mit den erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgte auf einer Laborleimpresse der Firma Mathis, Zürich, Type HF. Als Leimungsflotte diente eine Lösung aus 5 Gew.-Teilen oxidierter Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) sowie 0,8 bis 1,8 Teile der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Beispiel 1-10, aufgefüllt mit Wasser auf 100 Teile.

Die Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel wurde auf folgenden
10 Papieren geprüft:

Papier a) mit AKD-vorgeleimtes Streichrohpapier, flächenbezogene Masse $80~\mathrm{g/m^2}$, Naßaufnahme 72%.

Papier b) ungeleimtes füllstoffhaltiges Rohpapier, flächenbezogene Masse 80 g/m², Naßaufnahme 80%.

Papier c) ungeleimtes clay- und kreidehaltiges Papier, flächenbezogene Masse 80 g/m², Naßaufnahme 70%.

Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder innerhalb einer Minute bei ca 100°C. Vor der Leimungsprüfung wurden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert.

Zur Beurteilung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden die Cobb-Werte nach DIN 53122 bestimmt. Als Cobb-Wert definiert ist die Wasseraufnahme eines Papierblattes innerhalb 60 sec Benetzungszeit, angegeben in g/m². Je niedriger der Cobb-Wert, desto besser ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

Bestimmt wurde weiter die Zeit bis zum Tintendurchschlag im Hercules Sizing Test (Prüfmethode nach Tappi T 530 pm-89). Je länger die Zeit bis zum Tintendurchschlag, desto günstiger ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt:

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß): Peroxodisulfat als Starter

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch Kaliumperoxodisulfat anstelle von Wasserstoffperoxid verwendet wird.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl[®] A 4692) in 536 g entionisiertem Wasser. Man löst die Stärke durch Erwärmen auf 85 °C und gibt hintereinander 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von FeSO₄x7H₂O und 4,0 g 35 %iges wäßrige Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

20

30

15

Lösung 1:

86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2:

6,0 g Kaliumperoxodisulfat in 127 g Wasser

25 10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g tert-Butylhydroperoxid zur Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgerührt.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein 100μ -Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.

Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,7 % und einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung (660 nm, 1 cm Küvette) von E = 1,65 (1:10 verdünnt, 660 nm).

10

Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 104 nm.

In Vergleich mit Beispiel 2 weist diese Dispersion eine deutlich gröbere Teilchengröße auf und fällt in der Leimungswirkung ab, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Vergleichsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß): t-Butylhydroperoxid als Starter

Vergleichsbeispiel 2 wird wiederholt, wobei man die folgenden Dosierlösungen einsetzt:

Lösung 1:

86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2:

10,1 g t-Butylhydroperoxid in 127 g Wasser

Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,3 % und einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung von E = 2,8 (660 nm, 1 cm Küvette).

Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 112 nm.

Auch diese Dispersion ist wesentlich grobteiliger als Beispiel 2 und fällt in der Leimungswirkung deutlich ab.

Vergleichsbeispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

Beispiel 1 der japanischen Anmeldung IP 58/115196 wird wie folgt nachgestellt:

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 48 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl[®] A 4692 der Fa. Avebe) in 1024 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 90°C.

25

Nach 15 min bei 90°C kühlt man auf 30°C ab und gibt nacheinander unter Rühren 148,5 g Styrol sowie 111,4 g n-Butylacrylat zu.

Nach 10 min gibt man eine Lösung von 2,56 g Kaliumperoxodisulfat in 128 g Wasser zu, erwärmt auf 80°C und rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschlicßend rührt man weitere 3 Stunden bei 90°C und kühlt dann auf Raumtemperatur ab.

Man filtriert über ein 100 μm Filtertuch und erhält eine grobteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,8 %.

10
Trübungswert E = 0,60 (1:100 verdünnt, 660 nm). Die mittlere Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 148 nm.

Wie Tabelle 1 zeigt, besitzt die Dispersion nur eine unzureichende Leimungswir-15 kung.

Tabelle 1: Ergebnisse der Leimungsprüfung

Papier 1 Streichrohpapier, ca. 80 g/m², Absorption 72%

ungeleimtes gefülltes Papier, c.1. 80 g/m²,

Absorption 80%

Papier 2

-			=	C. Lorico		Reicniel 3	-	Beispiel 4	Be	Beispiel 5	Beispiel 6		Beispiel 7		Vergleich 1		Vergleich 2		Vergleich 3	
		Beispiel 1	·	Beispier 2		24.7	,	24.9	24		24.7	_7_	24,8		25,4	7	24,3	5(20,8	
Feststoffgehalt	,¢	0,62	-	6,42			9,0		48	0.45 0.3 0.45 0.3 0.45 0.3	0.3	0.45 0	1	0.45 0.3		0,45 0	0.3	15 0.	0,45 0,3 0,45	_
Einsatz, fest	, o	0,3 0,4	0,45	0.3 0.45 0.3 0,45 0,3	3.5	0.3	0,43		}				ı	+				-		1
Hercules Sizing									<u> </u>		17		15	100		101	34 75	75 4	16	
Papier 1	300	85 14	\$						155 52	96		3 8					18 55	- k	keine Leimung	
Papier 2	228	40 14	145	153	248	35	3	5	2					+				+		
Cobb-Test												0 36		25.5 39		366	63 35		>80 70	
Panier 1	6/m3	27.3	24.6	26.0	24.7	30	25.3 25.8		23,6 32		20,4 3.2	0.02		}						
	, m,	11.5	22.2	22.3	20,4	35	24,3 [33		22.8 67	7 26,1 38		22.6 >80		27,5 65		25,1	14 5.1		Keine Leimung	
rapite 2	j,		-	9.0		0.03		0 69	0	0.57	0,715	_	0,97	=	1,65		2,8	<u> </u>	ca 6 (1:100	
Extinction 660 nm 1:10	0	0,63		06,0		6.20													verdünnt)	_
	verd												> 76		104		211	_	278	
Teilchengröße	E .	74.5		62.0		78,6		74,7	9	65,8	18	\neg	70.3					j		\neg
,																				

Tabelle 2: Ergebnisse der Leimungsprüfung

Papier 1

Streichrohpapier, ca. 80

g/m², Absorption 72%

Papier 3

ungeleimtes clay- und kreidehaltiges

Papier, ca. 80 g/m², Absorption 70%

}		Beisp	iel 8	Beisp	iel 9	Beispi	el 10
Feststoffgehalt	%	24,6		25,0		19,8	
Einsatz, fest	%	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Hercules Sizing Test							
Papier 1	sec	88	157	46	104	71	133
Papier 3	sec		_	139	147	124	152
Cobb-Test							
Papier 1	g/m²	33	25,6	44	25,0	31	24,3
Papier 3	g/m²	-		26,0	24,9	23,4	21,6
Extinction 660 nm	auf 2,5%	0,81		0,88		0,90	
	verdünnt						

10

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerdispersion erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man

als ethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines(Meth)acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters,
- 15 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,
 - als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem Molgewicht M_n = 500 bis 10000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt, und als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.
- Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 als Monomere (b) eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacrylaten eingesetzt wird.
 - 3. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat eingesetzt wird.

- 4. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat eingesetzt wird.
- Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 als Stärke (d) eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad DS = 0,010,2 eingesetzt wird.
- 6. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 als pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem eine Kombination aus
 Wasserstoffperoxid und mindestens einem Schwermetallsalz aus der Reihe
 der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze eingesetzt wird.
- Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 40 % aufweist.
 - 8. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in 2,5 %iger wäßriger Lösung eine Extinktion, gemessen in einer 1 cm Küvette bei 660 nm, zwischen 0,25 und 1,2 aufweist.
- Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerdispersion gemäß
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
 - (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure- C_1 - C_4 -alkylesters,
- 30 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren und

- (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem mittleren Molgewicht M_n von 500 bis 10 000
- in Gegenwart eines pfropfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems polymerisiert werden, wobei die Summe von (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt.
- Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Polymerisation eine Nachaktivierung mittels eines öllöslichen, in Wasser
 schwerlöslichen organischen Peroxids erfolgt.
 - 11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Nachaktivierung einen Komplexbildner für Eisen in Konzentrationen von 1 bis 5 mol pro mol Eisensalz zusetzt.
- 12. Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 als Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/00804

A. CLASSIF	COSF2/24 D21H17/37		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IFC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum doi IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification ${\tt COSF}$	ion symbols)	
	ion searched other than minimum documentation to the extent that		rched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of oata ba	ase and, where practical search terms used)	
C DOCHM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No
Α	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SC 2 March 1977	ONS LTD.)	
Α	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD 24 July 1963	0.)	
A	EP 0 276 770 A (BASF) 3 August 3 cited in the application	1988	
	!		
Fu Fu	inther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	lin annex.
° Special	categories of cited documents:	"T" later document published after the into	
"A" docu	ment defining the general state of the lart which is not sidered to be of particular relevance	cited to understand the principle or tr invention	leasy dilucitying the
"E" earlie	er document but published on or after the international g date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered novel.	
"L" docur	ment which may throw doubts on priority iclaim(s) or chis clied to establish the publication date of another	involve an inventive step when the d	claimed invention
citat	tion or other special reason (as ispecified) ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular fairwalite, in- cannot be considered to involve an I document is combined with one or if ments, such combination being obvi	note other such docu-
othe	er means ment published prior to the international filing date but	in the art. '&' document member of the same pater	
late	or than the priority date claimed the actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	
Date of th	1 July 1999	14/07/1999	
Name ar	nd mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-7/) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni. Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

PCT/EP 99/00804

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1466064	A	NON 03-08-1988 DE AT AU CA DE DK ES FI JP JP	NONE	
GB 932389	Α		NONE	
EP 276770	A	03-08-1988	AT 66263 T AU 591375 B AU 1110588 A CA 1303765 A DE 3864152 A DK 44588 A ES 2023442 T FI 880037 A,B, JP 2518884 B	11-08-1988 15-08-1991 30-11-1989 04-08-1988 16-06-1992 19-09-1991 31-07-1988 16-01-1992 31-07-1988 31-07-1986 23-08-1988 18-12-1995 30-05-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: naies Aktenzeicher
PCT/EP 99/00804

A. KLASSIF	izierung des anmeldungsgegenstandes CO8F2/24 D21H17/37		
2111			
Nach der inte	ernationalen Patentklassifikation (-PK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE	1	
Recherchiert IPK 6	ter Mindestprufstoff. (Klassifikations <mark>system und Klassifikationssymbole.</mark> C08F		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, sowe	it diese unter die recherchlerten Gebiete	talien
	400	on dor Datembank und avtil verwendete	Suchbegriffe)
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	ie oei Oate Dank die dan	
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SONS	: ודח	
A	GB 1 466 064 A (G. FERGUSON & SUNS 2. März 1977) LIU. /	
	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD.))	
A	24. Juli 1963	,	
Α	EP 0 276 770 A (BASF) 3. August 19	988	
	in der Anmeldung erwähnt		
i			
			1
l w	feitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamille	
° Resond	ntnehmen lere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen	Spätere Veröffentlichung, die nach die oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	
"A" Vero	iffentlichung, die den allgemeinen Stand-der Technik detinlert, er nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinz	nur zum Verständnis des der ips oder der ihr zugrundellegenden
"E' alter	es Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bekann allein aufgrund dieser Veröffe	deutung: die beanspruchte Erfindung
"" Verdi	Mentlichung, die geergnet ist, einen Prioritätsanspruch zwefelhaft er- leinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer neten Veröffentlichung haledt werden.	arfindenscher Tätigkeit beruhend b	etrachtet werden
and soll	deren im Recherchenbencht genachtel versitering beregt wie I oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist iwie	kann nicht als auf einhuerischen in	mit einer oder mehreren anderen
"O" Verd	sgeführt) offentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Amerikadatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategoni diese Verbindung für einen Fachmi	ann raheliegend ist
	ie Bendzung, eine Ausseinlung oder andere mit eine Anmeldedatum, aber nach öffentlichung, die vor dem intermationalen Anmeldedatum, aber nach m beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied dereel	ben Patentfamilie ist
Datum d	les Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen	n Recherchenberichts
	1. Juli 1999	14/07/1999	
Name u	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Fatentiaen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie genoren

PCT/EP 99/00804

Im Recherchenberich ngeführtes Patentdoku	nt ment	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1456064	Α	02-03-1977	KEINE	
GB 932389	Α		KEINE	
EP 276770	A	03-08-1988	DE 3702712 A AT 66263 T AU 591375 B AU 1110588 A CA 1303765 A DE 3864152 A DK 44588 A ES 2023442 T FI 880037 A,B JP 2518884 B JP 63203895 A KR 9514937 B US 4835212 A	11-08-1988 15-08-1991 30-11-1989 04-08-1988 16-06-1992 19-09-1991 31-07-1988 16-01-1992 31-07-1988 31-07-1996 23-08-1988 18-12-1995 30-05-1989



REQUEST

The undersigned requests that the present



For receiving Office use only

PCT/FI 0 0 / 0 0 0 1 5

International Application No.

(10 01.00)

1 0 JAN 2000 International Filing Date

The Finnish Patent Office PCT International Application

according to the Patent Cooperation Treaty.			Name of receiving Office and "PCT International Application"			
			Applicant's or agent's file reference 3 1657 (if desired) (12 characters maximum)			
- M. 1. 1. 1. 1		INVENTION				
Polymer	dispe	ersion and	method t	o produce	the	same
ox No. II	APPLICAN	NT				
lame and addr lesignation. The address indicate of residence is	ie aaaress mi od in this Rox	name followed by givest include postal code is the applicant's Statow.)	ven name; for a e and name of cou te (that is, country	legal entity, full o intry. The country o) of residence if no	fficial of the State	This person is also inventor.
		CHEMICALS	. OV			Telephone No.
		onkaari 60	5 01			Facsimile No.
		1200 RAISIC)			racsimile 140
	FIN-2 FINLA		,			
	LINDAL	עוי				Teleprinter No
State (that is, co	or nat	ionality:		State (that is, o	country) of	residence:
State (that is, co	Finla:			1	nland	
			all designat		T the	United States the States indicated in
This person is for the purpos	es of:	all designated States		ed States except States of America		America only the Supplemental Box
Box No. III		R APPLICANT(S) A y name followed by g nust include postal coo x is the applicant's Sta				
of residence is	LINDS'	TRÖM, Mari uodontie 20 1290 RUSKO	58			x applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
State (that is,	to a f	ationality:		State (that is,	country) 0	f residence:
State (mai is,	Finla	nd		Fir	nland	
This person i	s applicant	all designated States	all designa the United	ated States except States of America		ne United States the States indicated if America only the Supplemental Bo
		and/or (further) inven	tors are indicated	i on a continuatio	n sheet.	
Box No. IV						CORRESPONDENCE
The person is	dentified beli	ow is hereby/has been the competent Intern	n appointed to ac	t on behalf		agent common representative
		ily name followed by nation. The address m	awan nama: for	r a legal entity fu	ll official country.)	Telephone No +358 9 612 6120
	OY .TA	LO ANT-WUO	RINEN AB			Facsimile No.
	TSO R	oobertinkat	tu 4-6 A			+358 9 640 575
1	ELM=U	0120 HELSI	NKI			
	FINLA		-			Teleprinter No.
		And Mark the	s check-hox who	re no agent or con o which correspo	nmon repr	esentative is/has been appointed and the ould be sent.





	SUPTRIED APPLICANT(S) AN	ND/OR (FURTHER) IN	VENTOR(S)		
tinuation of Box No. III	FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.				
ress traicated in this Books residence is indicated below. NURMI, Valopol	ne followed by given name: for a lesclude postal code and name of countered applicant's State (that is, country) Kari Ku 1 OO RAISIO	gal entity, just official fry. The country of the of residence if no State	This person is: applicant only X applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)		
		State (that is, country) of	residence:		
ate (that is, country) of nationa	lity:	Finland			
Finland his person is applicant r the purposes of:	all designated all designated the United St	States except	e United States America only the States indicated in the Supplemental Box		
TAMMI, Kettuti	Anna-Liisa e 4 30 PAIMIO	legal entity, full official ntry. The country of the) of residence if no State	This person is: applicant only X applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)		
	aline	State (that is, country) o	of residence:		
tate (that is, country) of nation Finlanc		Finlan	id		
his person is applicant or the purposes of:	all designated all designated the United S	d States except tates of America X o	he United States of America only the States indicated in the Supplemental Box		
Name and address: (Family m designation. The address musi address indicated in this Box is of residence is indicated below	ame followed by given name: for a include postal code and name of co the applicant's State (that is, countr ,)	y) of residence if no Siale	This person is: applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)		
State (that is, country) of nation	onality.	State (that is, country)	of residence:		
This person is applicant for the purposes of:	States the United	ated States except States of America	the United States of America only the States indicated the Supplemental Bo		
Name and address: (Family designation. The address mu address indicated in this Box of residence is indicated belo	name followed by given name: for ist include postal code and name of c is the applicant's State (that is, coun iw.)	a legal entity, full official ountry. The country of the try) of residence if no State	This person is: applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)		
State (that is, country) of nat	ionality:	State (that is, country,	of residence:		
This person is applicant	an designation 1 to 11 to 12	nated States except ed States of America	the United States of America only the States indicate the Supplemental		
for the purposes of:	States the Unit	Cu States of Autorion			





Box No.V DESIGNATION OF STATES	
The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (ma	ark the applicable check-boxes; at least one must be marked):
Regional Patent	on Cuten SI Sierra Leone S7 Swaziland
Protocol and of the PCT	S Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, abwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare
PI Russian Federation, 19 1 divisual, 111	clarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent
EP European Patent: AT Austria, BE Beigium, Cri and DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB Ur MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, a Convention and of the PCT	ad LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, inited Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, and any other State which is a Contracting State of the European Patent
other State which is a member State of OAPI and a Contract	al African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any cting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired,
National Patent (if other kind of protection or treatment desired, spec	cify on dotted line):
KZI A.F. United Arab Emirates	DO LR Liberia
N Al Albania	☑ LS Lesotho
KA AM Armenia	☑ LT Lithuania
NAT Austria and .utility .model	∠U Luxembourg
AU Australia	☑ LV Latvia
X AZ Azerbaijan	MA Morocco
BA Bosnia and Herzegovina	MD Republic of Moldova
M RR Barbados	MG Madagascar
N RG Bulgaria	MK The former Yugoslav Republic of Macedonia
N RR Brazil	
⊠ BY Belarus	MN Mongolia
⊠ CA Canada	MW Malawi
CH and LI Switzerland and Liechtenstein	MX Mexico
X CN China	NO Norway
M CR Costa Rica	NZ New Zealand
□ CII Cuba	PL Poland
☑ CZ Czech Republic and utility model	☑ PT Portugal
M DE Germany and Utility Model	☒ RO Romania☒ RU Russian Federation
☑ DK Denmark and utility model	
ST DM Dominica	SD Sudan
■ EE Estonia and utility model	SE Sweden
IST DO Carin	
☑ FI Finland and utility model	and utility model
☑ GB United Kingdom	
☑ GD Grenada	
⊠ GE Georgia	
GH Ghana	XI IM Turkmenistan TR Turkey
☑ GM Gambia	
HR Croatia	☑ TT Trinidad and Tobago☑ TZ United Republic of Tanzania
HU Hungary	☑ IIA Ukraine
₩ ID Indonesia	<u> </u>
☑ IL Israel	🔀 US United States of America
☑ IN India	Omited States of America
☑ IS Iceland	
☑ JP Japan	<u> </u>
IX KE Kenya	VII Vugoslavia
☑ KC Kyrgyzstan	La 10 lagosta in
KP Democratic People's Republic of Korea	71 71 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
M KR Republic of Korea and utility mode	21 Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:
KZ Kazakhstan	· 🗖
□ LC Saint Lucia	<u> </u>
□ LK Sri Lanka	the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other
I designations which would be belighted block ato 10.1	signations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other tany designation(s) indicated in the Supplemental Box as being exclude at those additional designations are subject to confirmation and that are months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the application must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)
at the expiration of that time time. (Conjuntation (Inc. 2000)	See Notes to the request fo

		St	neet No.				
ox No. VI PRIORITY CI	Alm		Furthe		claims are indicated		upplemental Box.
Filing date	Numl		Where earlier application is:				
of earlier application (day/month/year)	of earlier ap	plication	national applicati country	on: re	gional application:* regional Office		tional application: eriving Office
(05.02.99) February 1999	990229		Finland				
tem (2)							
tem (3)							
The receiving Office is re of the earlier application(purposes of the present in Where the earlier application is	s) (only if the e ternational app	earner appu olication is t	he receiving Office)	identified	above as item(s):	one coun	try party to the Paris
Convention for the Protection of I	nausiriai rropei	ty jor which i	nai cartier appris	was filed	(Rule 4.10(b)(II)). See	<i>эцрріет</i>	eniai box.
	ONAL SEAR		THORITY	. 6	r search; reference	to that	search (if an earlie
Choice of International Searce (if two or more International Second the inter- competent to carry out the inter- the Authority chosen; the two-lett ISA / SE	earching Author national search.	ities are sec indicate	equest to use results arch has been carried o atc (day/month/year)	ut by or rec	nuested from the Interna Number	iiionai se	arching Authority): y (or regional Office)
Box No. VIII CHECK LIS	T. LANGUA	GE OF FIL	ING				
This international application	1	is internation	nal application is acc	companie	ed by the item(s) mark	ked belo	
the following number of she			ulation sheet	•	•		
request	1 1		e signed power of att	omey			
description (excluding sequence listing part)	13 3.	copy of	general power of an	tomey; r	eference number, if a	ny:	
claims			nt explaining lack of				
abstract	1 5.	priority	document(s) identif	ied in Bo	x No. VI as item(s):		
drawings	6.	translat	ion of international	applicatio	n into (language):		
sequence listing part					sited microorganism		
of description	8.	nucleot	tide and/or amino ac	id sequen	ce listing in compute	r readabl	le form
Total number of sheets	20 9	other (s	specify):				
Figure of the drawings who should accompany the abstra	ch act:	j	Language of filing of international applicational	of the tion:	Finnish		
Box No. IX SIGNATUR	E OF APPLIC	CANT OR A	AGENT				
Next to each signature, indicate the	name of the perso	on signing and	the capacity in which the	person sig	ns (if such capacity is not	oovious jr	om reading the request
	ΟV	JALO A	ANT-WUORINE	EN AB			
	0.2		Marmel		-		
	T1.	ka Hai	imelin				
	Juk	rva na					
Date of actual receipt of international application	the purported	Fo	or receiving Office u		(1 0 -01- 2000)	2. Drawings:
Corrected date of actual timely received papers of the purported internation	receipt due to	npicting					received:
Date of timely receipt of corrections under PCT	f the required						not received
5. International Searching (if two or more are com	Authority TO	115E	6. 🔀	Transmit until scar	tal of search copy del ch fee is paid.	ayed	
		For	International Bureau	use only			
Date of receipt of the reco	rd copy iu:	08 FE	BRUARY 2000		(0 8. 02.00)	_	



Polymeeridispersio ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridispersiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dispersion valmistamiseksi sekä sen käyttöä paperinvalmistuksessa erityisesti paperin pintaliimauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä - aineena. Paperilla tarkoitetaan tässä keksinnössä sekä paperia että kartonkia, joiden valmistuksessa on käytetty puupitoista tai kemiallisesti käsiteltyä kuitua tai kierrätyskuitua tai em. sekoitusta. Tällaisia papereita ovat mm. hienopaperit, LWC-, SC- ja sanomalehtipaperit, pakkaus- ja taivekartongit.

US-patentista 4 301 017 (Standard Brands Inc.) tunnetaan polymeerivesidispersio, joka saadaan kopolymeroimalla vähintään yhtä vinyylimonomeeria ohennetun/pilkotun tärkkelysjohdannaisen vesiliuoksessa. Käytetyt tärkkelysjohdannaiset olivat dietyyliaminoetyyli-, asetyyli-, syanoetyyli- tai karbamoetyylijohdannaisia. Tällaiset johdannaiset ovat vain lievästi ionisia neutraalilla alueella ja toimivat parhaiten paperinvalmistusprosesseissa vain matalilla pH-alueilla (pH < 6), joissa ne ovat osittain ionisoituneita. Paperinvalmistusprosessit ovat nykyään useimmiten neutraaleja, jolloin polymeerien tulee toimia myös pH-alueella 6-9, edullisesti 7-8,5. Em. patentissa käytetyn tärkkelyksen substituutioaste yllä olevilla substituenteilla tulee olla vähintään 0,05. Ennen polymerointia tärkkelys pilkotaan/ohennetaan entsymaattisesti siten, että sen rajaviskositeetti on edullisesti välillä 0,12-0,28 dl/g. Polymerointikatalyyttinä (initiaattorina) on käytetty Ce(IV)suoloja.

Patentissa DE 3702712 (US 4,835,212; BASF Ag) kuvataan polymeeridispersioiden valmistusta tärkkelyksistä, joiden rajaviskositeetti on 0,04-0,12 dl/g. Myös tässä patentissa käytetyt tärkkelykset ovat ennen polymerointia entsymaattisesti pitkälle pilkottuja. Esimerkeissä on käytetty lievästi kationisia kaupallisia tärkkelyksiä, joissa substituutioaste (DS = degree of substitution) on korkeintaan 0,07. Monomeereina patentissa DE 3702712 on käytetty 40-140 paino-osaa koko polymeeristä laskettuna monomeeriseosta, jossa oli 20-65 p-% akryylinitriiliä tai metakryylinitriiliä, 80-35 p-% akryylihappoestereitä ja 0-10 p-% muita kopolymeroituvia monomeerejä. Katalyyttinä käytettiin peroksideja.

5

10

15

20

25

30

35

Tämän keksinnön kohteena ovat uuden koostumuksen omaavat dispersiot, joilla on parempi reaktiivisuus kuin tunnetuilla dispersioilla ja jotka retentoituvat ja kiinnittyvät hyvin paperikuituihin. Keksinnön mukaisia dispersioita voidaan käyttää paperin pintaliimauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena. Keksintö koskee myös menetelmää näiden dispersioiden valmistamiseksi.

Pintaliimauksessa lisätään yleisesti painettavuuden parantamiseksi pintaliimatärkkelykseen erilaisia polymeerejä. Ne voivat olla styreenimaleiinihappokopolymeerejä, erilaisia akrylaatteja jne. Näissä tapauksissa lisättyjen kalliiden polymeerien vaikutus ei tule kokonaan hyödynnettyä, koska polymeerit eivät ole yleensä tärkkelyksen kanssa täydellisesti liukenevaisia (termodynaamiset liukoisuuskertoimet ovat liian kaukana toisistaan) eivätkä siis muodosta kuivuessaan täydellisesti toisiinsa liukenevaa ja toisiinsa sekoittuvaa polymeeriverkostoa (interpenetrating network).

Nyt kyseessä olevan keksinnön eräänä tarkoituksena on valmistaa sellaisia polymeeripartikkeleita, joiden pintarakenne on samanlainen kuin käytetyssä pintaliimatärkkelyksessäkin, jolloin nämä kaksi muodostavat täydellisesti toisiinsa sekoittuvan verkoston. Tämä saadaan aikaan siten, että polymeerin väliaineena ja aloituspanoksena käytetään samaa tai kemiallisesti samankaltaista tärkkelystä kuin itse pintaliimakin on. Tällöin polymeroinnin aikana muodostuneet partikkelit pysyvät paperin valmistuksen aikana tärkkelysfilmissä eivätkä erotu siitä kuivumisen aikana. Jos tärkkelys pilkotaan ennen polymerointia entsymaattisesti tarvitaan polymeerin stabiloimiseksi muitakin keinoja kuin pelkkä tärkkelys, esimerkiksi emulgaattoria tai vesiliukoisia monomeereja. Tällöin polymeerin pintarakenne ei ole enää pintaliimatärkkelyksen kanssa samanlainen.

Paperikoneen massalisäyksiin sopivaa kopolymeeria voidaan valmistaa siten, että kullekin paperikoneelle räätälöidään ko. koneen märän pään järjestelmään kationisuudeltaan ym. ominaisuuksiltaan sopiva tärkkelysjohdannainen. Pääperiaatteena tässäkin on se, että polymeeripartikkelien pintarakenne on mahdollisimman samanlainen kuin käytetyn märän pään tärkkelyksen tai tärkkelyspohjaisen lujuusaineen molekyylirakenne (molekyylipaino, kationisuus, haarottuneisuus jne). Tällöin polymeerit eivät kuivuessaan eroa tärkkelysmatriisista vaan muodostavat täydellisesti yhteen nivoutuvan (interpenetrating network) verkoston.



Nyt kyseessä olevalla keksinnöllä pystytään toisin kuin kahdessa edellä mainitussa menetelmässä valmistamaan kopolymeerejä pilkkomattomasta tai vain hieman hapetetusta (esim. peroksidi- tai hypokloriittihapetetusta) tärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla esimerkiksi peruna-, maissi-, ohra-, vehnätai tapiokatärkkelystä, joista edullisia ovat peruna- ja maissitärkkelys. Tärkkelystä ei pilkota entsymaattisesti ennen polymerointia, jolloin sen rajaviskositeetti on vähintään 1,0 dl/g, edullisesti 1,5-15 dl/g, ja kaikkein edullisimmin 3-15 dl/g.

Keksinnön mukainen polymeeridispersio on stabiili eikä sen viskositeetti nouse liian korkeaksi missään vaiheessa valmistuksen aikana. Hapetettua tärkkelystä käyttämällä voidaan hapetuksessa muodostuvat karboksyyliryhmät hyödyntää myös polymeerin stabiloinnissa. Tärkkelyksen suuremmasta molekyylipainosta johtuen tärkkelys stabiloi partikkelia myös steerisesti. Lisäksi hapetuksessa ja kationisoinnissa muodostuvat ioniset ryhmät stabiloivat partikkelia, jolloin polymeroinnissa ei tarvita vesiliukoisia monomeereja stabiloimaan partikkelia. Tärkkelyksen entsymaattisessa käsittelyssä näitä stabiloivia ryhmiä ei muodostu ja myös steerinen stabilointi häviää, jolloin joudutaan käyttämään emulgaattoreita, joiden yleisesti tiedetään huonontavan liimausta. Samalla paperin lujuusominaisuudet heikkenevät erittäin voimakkaasti.

Keksinnön mukaisia polymeeridispersioita valmistettaessa tärkkelystä edullisesti kationisoidaan sopivalla kationisointikemikaalilla käyttötarkoituksen mukaan siten, että pintaliimasovelluksissa DS-arvot ovat alueella 0,01 - 1,0, edullisesti 0,01 - 0,08, ja massaliimasovelluksissa 0,05 - 1,0, edullisesti 0,08-1,0 ja edullisemmin 0,1-0,5. Voidaan kuitenkin käyttää myös natiivia tai anionisoitua tärkkelystä.

Mikäli tärkkelys kationisoidaan, sopivia kationisointikemikaaleja ovat kvartäärisen typen sisältävät kationisointikemikaalit, esimerkiksi 1,3-epoksi- tai 1,3-hydrokloridijohdokset. Edullinen kationisointikemikaali on 2,3-epoksipropyylitrimetyyliammoniumkloridi. Kationisointi tehdään tärkkelyksen ollessa liuosmuodossa alkalisessa liuoksessa (pH > 7, edullisesti pH 9-11). Tärkkelysvesiliuoksen kuiva-aine on tällöin alle 50 %, edullisesti 10-35 %, ja lämpötila yli 60°C, edullisesti 75-90°C. Natiivin tärkkelyksen hapetus ja kationisointi voidaan tehdä myös samanaikaisesti, mutta mieluiten hapetus tehdään en-

5

10

15

20

25

30

35

nen kationisointia, koska kationisointi tapahtuu edullisemmin korkeammissa lämpötiloissa kuin mitä hapetus joudutaan aluksi tekemään natiivin tärkkelyksen geelaantumisesta johtuen.

Olemme havainneet kopolymeroinnin onnistuvan parhaiten käytettäessä aikaisemmin tunnetuista menetelmistä poiketen korkeamman molekyylipainon (ts. korkeamman rajaviskositeettiarvon) omaavaa tärkkelystä yhdessä sopivan kationisuusasteen ja sopivan monomeerikoostumuksen kanssa. Sopiva monomeerikoostumus kyseessä olevassa keksinnössä on sellainen, joka antaa muodostuvalle kopolymeerille hyvän filminmuodostuskyvyn MFT (minimum film forming temperature) alueella –50°C-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C, vieläkin edullisemmin 10-50°C ja edullisimmin 20-50°C. Edullisimmin käytetään ainakin kahden tai useamman polymeroituvan monomeerin seosta, jossa vähintään yksi monomeeri on vinyylinen monomeeri. On huomioitava, että tärkkelyksen kationisuusaste vaikuttaa polymeerin filminmuodostumislämpötilaan: mitä kationisempi tärkkelys, sitä alhaisempi filminmuodostumislämpötila polymeeridispersiolla on. Tärkkelys lisätään edullisesti polymeroinnin alussa, mutta osa tärkkelyksestä voidaan lisätä myöhemmin polymeroinnin ns. propargaatiovaiheen aikana.

Monomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi styreeniä, alfa-metyylistyreeniä, akrylaatteja, akryylinitriiliä, vinyyliasetaattia jne. Edullinen on monomeeriseos, jossa ainakin toinen monomeeri on hydrofobinen monomeeri, kuten styreeni.

Keksintö koskee siten polymeeridispersiota, joka käsittää tuotteen kuivaainepitoisuudesta laskettuna komponentteinaan

- a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on 0,01 1 ja rajaviskositeetti kationisoinnin jälkeen > 1,0 di/g,
- b) 50-95 %, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinnyylistä monomeriä,

joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on –50-200°C, edullisesti 0-70°C, sekä c)vettä.

Edullisesti tärkkelyksen kationisuusaste edellä kuvatussa polymeeridispersiossa on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5-15 dl/g. Edullinen monomeeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

5

10

15

20

25

30

35



Keksintö koskee myös polymeeridispersiota, joka käsittää 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, 0-19 % akryylinitriiliä, 10-60 % akrylaatteja ja 10-60 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

Edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio käsittää 15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä, 5-19 % akryylinitriiliä, 20-50 % akrylaatteja ja 20-40 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

Erityisen edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio sisältää tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja rajaviskositeetti 3-15 dl/g, 19 % akryylinitriiliä, 30 % akrylaatteja, edullisesti butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 31 % styreeniä, sekä vettä.

Käyttövalmiin vesipitoisen polymeeridispersion kuiva-aine voi olla esimerkiksi 10-60 %, edullisesti 20-50 %, edullisemmin 25-40 % ja edullisimmin 25-35 %.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä edellä kuvatun kaltaisen polymeeridispersion valmistamiseksi veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on -0-200°C, edullisesti 0-70°C. Monomeerien polymerointi tärkkelykseen voidaan tehdään myös vaiheittain siten, että kukin monomeerityyppi lisätään reaktioseokseen erikseen ja annetaan polymeroitua tärkkelykseen ennen seuraavan monomeerin lisäystä.

Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on, että korkeallakaan molekyylipainolla viskositeetti ei nouse liian korkeaksi polymeroinnin aikana. Lisäksi on todettu, että käytettäessä hieman korkeampaa ionisten ryhmien substituutiota tärkkelykseen ja korkeaa tärkkelyksen molekyylipainoa erityisesti akryyliinitriilin määrää on pystytty alentamaan jopa alle 19 %. Tällöin polymeroinnin on havaittu etenevän mitä ilmeisimmin ns. precipitation polymerization -mekanismilla. Tämän mekanismin mukaan veteen täysin liuenneisiin tärkkelysmolekyyleihin sitoutuu hydrofobisia ryhmiä, jotka pyrkivät pois vesifaasis-

ta. Tämä saa aikaan ketjujen saostumisen alkupartikkeleiksi. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnin vaiheeksi 1. Tällöin initiointi tapahtuu vesiliuoksessa.

Initiaattorina voidaan käyttää sinänsä tunnettuja initiaattoreita, esimerkiksi ammonium- tai kaliumpersulfaattia tai peroksideja, edullisesti kuparisulfaattivetyperoksidi -redoxparia. Lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C, edullisesti 75-80°C, ja pH alle 7, edullisesti pH 3-5. Tärkkelystä lisätään 2-200 %, edullisesti 10-100 %, edullisemmin 10-60 % ja edullisimmin 10-50 % kuivan monomeeriseoksen määrästä laskettuna.

15

20

25

30

Polymeroinnin vaihe 2 alkaa, kun syntyneet polymeeriembryot kasvavat ja lisää monomeeriä diffundoituu sisään kasvaviin alkupartikkeleihin. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnissa ns. propargaatiovaiheeksi. Partikkelien koagulointi jatkuu kunnes ioniset ryhmät alkavat stabiloida syntyneitä partikkeleita. Tämä DLVO-teorian mukainen stabilointi johtaa partikkelien määrän vakiintumiseen ja partikkelikoon asettumiseen energeettisesti stabiilille alueelle kolloidikemiasta tutulla tavalla. Näin syntyneet alkupartikkelit toimivat alkupartikkeleina kasvaville polymeeripartikkeleille. Tässä tapauksessa mekanismi toimii jopa täysin ilman pinta-aktiivisia aineita. Patentissa DE 3702712 tarvitaan lisäksi pinta-aktiivisia aineita, mikä todistaa, että polymerointi etenee siinä klassisen Harkinsin mallin mukaan (W. D. Harkins *J. Am. Chem Soc.* 69 (1947) 1428), jossa monomeerit sijaitsevat alkuvaiheessa miselleissä ja initiointi alkaa niissä.

Polymeroinnin vaihe 3 alkaa, kun vapaa monomeri on käytetty ja sitä on enää läsnä vain partikkeleissa. Tätä kutsutaan terminointivaiheeksi. Nyt polymeeripartikkelien määrä, halkaisija ja pintavaraukset ovat muodostuneet.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan hyvin lujuutta antava, uuden koostumuksen omaava kopolymeeri, jossa tärkkelysketjuun on polymeroitunut sopivin välimatkoin ja sopivan pituisia synteettisen polymeerin haaroja. Myös syntyneen homopolymeerin määrä on yllättävästi melko pieni.

Tällä polymerointitavalla saadaan hyvä polymeerin adhesiivinen ja kohesiivinen lujuus paperissa. Lisäksi polymeeri retentoituu ja tarttuu paperinvalmistusprosessissa hyvin kuituihin sekä parantaa paperin märkälujuutta (initial wet strength), jota ominaisuutta tarvitaan erityisesti uusilla nopeilla 'gap for-



mer'-koneilla, joilla on esim. kenkäpuristimet. Toinen selvästi havaittu ominaisuus on, että tällä menetelmällä valmistetut polymeerit tahrivat paperinkoneen teloja vähemmän kuin useimmat muut synteettiset polymeerit. Partikkelin pintarakenteen oletetaan olevan tässä keksinnössä sellainen, että se mahdollistaa vetysidosten syntymisen partikkelien ja kuidun välille, mutta on silti paremmin pestävissä pois koneen osien pinnalta.

Sekä paperin massa- että pintaliimaussovellutuksissa polymeerillä on huomattu olevan täydellinen yhteensopivuus käytetyn massa- tai pintaliimatärkkelyksen kanssa siten, että mitään erottumista ei tapahdu polymeerin kuivuessa. Tällöin paperin lujuudet ovat parhaimmillaan.

Pintaliimasovelluksissa polymeeria käytetään yleensä n. 1-10 % pintaliimatärkkelyksen määrästä. Tällöin tärkkelyksen ja polymeerin seos lisätään normaalisti paperin pinnalle pintaliimapuristimilla. Erityisesti hienopaperisovelluksissa saadaan tasaisempi painettavuus polymeerin sekoittuessa täysin pintaliimatärkkelykseen. Myös paperin inkjet-ominaisuudet paranevat, ts. paperi soveltuu paremmin värimustesuihkutulostukseen. Polymeerin tarttuvuutta paperin kuituun voidaan edelleen parantaa nostamalla hieman polymeerin stabiloinnissa käytettävän tärkkelyksen kationisuusastetta.

Seuraavissa esimerkeissä tärkkelys 1 tarkoittaa peroksidihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g, tärkkelys 2 hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 1,5 dl/g, ja tärkkelys 3 hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g. Kaikkien tärkkelysten kuiva-aine on 82 %.

Esimerkki 1

5

10

15

20

25

osaa 10 %:sta natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C:seen.
Lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja annetaan reagoida 5
tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti 10 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5
%:ista suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta.
Monomeeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja pe-

roksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

Esimerkki 2

5

10

15

20

25

30

35

140,6 osaa tärkkelystä 2 lietetään 378 osaan vettä. Lisätään 24 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaatin vesiliuosta ja kuumennetaan seos 80°C:seen. Seoksen annetaan sekoittua tässä lämpötilassa noin 30 minuuttia, jotta tärkkelys ehtii liueta veteen. Monomeriseoksen, jossa on 115,3 osaa 2-etyyliheksyyliakrylaattia ja 115,3 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (230,5 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 4 tunnin ja peroksidiliuos 4,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 34 %.

Esimerkki 3

61,1 osaa natiivia perunatärkkelystä ja 0,05 osaa kupari(II)sulfaattia sekoitetaan 554,8 osaan vettä. 10 osaa 10 % natriumhydroksidiliuosta lisätään seokseen ja seos lämmitetään 45°C:seen. 10 osaa 5 % vetyperoksidiliuosta lisätään seokseen 30 minuutin aikana, jonka jälkeen seoksen annetaan sekoittua 45°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Reaktioseokseen lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja seos lämmitetään 80°C:seen, jossa sen annetaan reagoida 4 tuntia. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti käytetyissä reaktio-olosuhteissa noin 5 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahappoa. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 26 %.

Esimerkki 4

61,2 osaa tärkkelystä 3 lietetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:sta natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C :seen. Lisätään 4,1 osaa kationisointikemikaalia ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,05 ja rajaviskositeetti 1,5



dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

Esimerkki 5: AKD:n (alkyyliketeenidimeerin) ja polymeerisen liiman kuivalujuusvaikutuksen vertailu

Paperi (80 g/m²) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 80 m/min. Selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan 25-30°SR. Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta (PCC:n ja GCC:n sekoitusta), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,045, ja retentioaineita.

Massa:

5

10

15

20

25

30

60 % koivu 28°SR, 40 % mänty 25°SR

Täyteaine:

17,5 % GCC, 7,5 % PCC

Retentio:

Percol 162 0,02 %, Bentoniitti 0,1 %

Massatärkkelys:

Raisamyl 145 C

Liima-aine (lisätty aktiivisen liiman määrä kuivan massan määrästä laskettuna)	Vetolujuusindeksi [Nm/g]	Huokoisuus [ml/min]	
AKD (0,15 %)	59,9	1360	
Esim. 4:n dispersio (1,5 %)	63,8	1020	

Liimaustaso oli kummassakin näytteessä sama, Cobb₆₀ n. 28 g/m².

Esimerkki 6: Palstautumislujuuden määritys

Paperi (300 g/m²) valmistettiin laboratoriossa arkkimuotissa. Massakoostumuksena käytettiin ruskean uusiomassan (60 %), sekauusiomassan (20 %) ja puolisellun (20 %) sekoitusta. Lisäksi käytettiin 2 % spraytärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,015.

Lisätty aine ja aktiivisen aineen määrä	Palstautumislujuus [J/m²]	
Esim. 4:n dispersio 1,0 %	334	
Hartsiliima 0,6 % + aluna 1,8 %	210	
ASA 0,1 % + aluna 0,5 %	303	
AKD 0,1 % + aluna 0,5 %	326	

Liimaustaso oli kaikissa näytteissä samalla tasolla, Cobb₆₀ 27-29 g/m².

Esimerkki 7: Märkävetolujuuden määritys

Paperi (50 g/m²) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 100 m/min. Näyte otettiin 1. kuivatusosalta paperin ollessa vielä märkä ja mitattiin välittömästi. Massana käytettiin tyypillistä sanomalehtipaperin valmistuksessa käytettävää hierrettä jauhatukseltaan 66-68°SR. Lisäksi käytettiin 15 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta, 0,4 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,2 ja retentioaineita.

Massa:

5

10

15

TMP

Täyteaine:

Omyalite 60 10 %

Retentio:

Hydrocol 878 0,04 %, Hydrocol 0 0,2 %

Massatärkkelys:

0.4 %

Esimerkin 1 dispersio: 0,4 %

	0-piste*	Esimerkin 1 dispersio
Kuivavetolujuusindeksi [Nm/g]	28,2	32,1
Märkävetolujuusindeksi 1 [Nm/g]	3,0	3,5
Märkävetolujuusindeksi 2 [Nm/g]	7,0	8,7
Hydrofobisuus [s]	34	89
Huokoisuus [μm/Pas]	7,78	4,55

^{*} paperi, jonka valmistuksessa ei oltu käytetty esimerkissä 1 valmistettua dispersiota





Paperin tuhkapitoisuuden vaikuttaessa lujuuteen on märkävetolujuusindeksi 2:ssa huomioitu koepisteen tuhkapitoisuus.

5

10

Esimerkkien 5-7 perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa sekä paperin kuiva- että märkälujuutta. Kationisen suojakolloidinsa ansiosta polymeeri retentoituu anionisiin kuituihin. Mittaustulosten perusteella voidaan päätellä polymeeridispersion parantavan paperin hydrofobisuutta sekä tavanomaisista paperin märkään päähän lisättävistä liimausaineista poiketen parantavan myös paperin lujuutta.

Esimerkki 8: Pintaliimauskokeet

15

Pohjapaperin (80 g/m²) selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan n. 25°SR. Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassa-koostumuksesta täyteainetta (PCC), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,035 ja retentioaineita. Paperi valmistettiin koepaperikoneella, jonka nopeus oli 80 m/min ja rainan leveys 1 m.

20

Paperi pintaliimattiin pintaliimapuristimella kationisella (DS 0,015), 10 %:isella perunatärkkelysliuoksella, johon oli lisätty 5 % kuivaa polymeeriä kuivan tärkkelyksen määrästä laskettuna. Nollapisteenä käytettiin tärkkelysliuosta ilman polymeeriä.

25

Pintaliimatuista papereista mitattiin HST (Hercules Sizing Test) käyttämällä 2 %:ista Acrosin naftovihreäliuosta 1 %:isessa muurahaishapossa.

	Nollapiste	is
30	Esim. 1	97 s
	Esim. 2	28 s
	Esim. 4	48 s
	Vertailuesim. 1	10 s
	Vertailuesim. 2	24 s

35

Vertailuesimerkki 1 oli valmistettu patentin DE 3702712 esimerkin 5 mukaan. Vertailuesimerkki 2 oli valmistettu patenttijulkaisun WO 95/13194 esimerkin 4





mukaan käyttäen hydroksipropyylitärkkelyksen sijasta samaa hapetettua tärkkelystä kuin esimerkissä 2.

Vertailuesimerkki 1

42,4 osaa hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, kationisuusasteeltaan (DS) 0,035, sekoitettiin 142 osaan vettä. Seos lämmitettiin 80°C :seen, jonka jälkeen siihen lisättiin 26 osaa 10 %:sta kaliumasetaattiliuosta ja 18 osaa 1 %:sta alfa-amylaasiliuosta. Seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 7,5 osaa jääetikkaa. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 9 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,75 osaa 30 % vetyperoksidiliuosta. Seoksen annettiin reagoida 20 minuuttia, minkä jälkeen liuoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 0,07 dl/g. Seokseen lisättiin 1,8 g 30 % vetyperoksidiliuosta. Emulsion, jonka muodostaa 93,7 osaa akryylinitriiliä, 76,4 osaa butyyliakrylaattia ja 0,8 osaa 25 %:sta kaupallista, lineaarista dodekyylibentseenisulfonaatin Na-suolaa 50 osassa vettä, ja 3,12 %:sen peroksidiliuoksen (50 osaa) syötöt aloitettiin samanaikaisesti. Emulsion syöttöaika oli 1 tunti ja peroksidiliuoksen 1,75 tuntia. Peroksidisyötön loputtua seosta lämmitettiin vielä 85°C:ssa 15 minuuttia. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuivaainepitoisuus oli 43 %.

Vertailuesimerkki 2

49,5 osaa tärkkelystä 2, 0,07 osaa alfa-amylaasia ja 0,07 osaa kaliumasetaattia sekoitettiin 446,20 osaan vettä ja seos kuumennettiin 85°C:seen. Seokseen lisättiin 0,04 osaa alfa-amylaasia ja seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia. Seokseen lisättiin 8,22 osaa jääetikkaa, 11 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,14 osaa 30 %:sta vetyperoksidiliuosta ja seoksen annettiin sekoittua vielä 20 minuuttia. Seoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 0,05 dl/g. Seokseen lisättiin 27,4 osaa metakryyliamidopropyylimetyyliammoniumkloridia, 4,1 osaa akryylihappoa ja 0,91 osaa 30 %:sta vetyperoksidia. Monomeeriseoksen, joka sisältää 41,1 osaa styreeniä ja 41,1 osaa butyyliakrylaattia, ja 2,1 %:sen peroksidiliuoksen (58,4 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseoksen syöttöaika oli 2 tuntia ja peroksidiliuoksen 2,25 tuntia. Peroksidiliuoksen syötön loputtua seoksen annettiin reagoida 85°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 16 %.

5

10



Vertailuesimerkin 2 synteesi ei täysin onnistunut. Kuiva-aine jäi oletettua alhaisemmaksi ja dispersioon jäi 40 000 ppm reagoimatonta monomeria, kun reagoimattoman monomerin määrä muissa tämän keksinnön esimerkeissä oli 300-1500 ppm. Synteesin epäonnistuminen johtuu todennäköisesti siitä, että alkuperäisessä patentissa käytetyn tärkkelyksen hydroksipropyyliketjut oletetaan stabiloivan dispersiota. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä stabilointi perustuu korkeampaan molekyylipainoon. Tämä stabilointi häviää, kun tärkkelys pilkotaan entsymaattisesti julkaisun WO 95/13194 menetelmän mukaisesti. Kohtalaisen hyvä liimaus johtuu dispersion suuresta hydrofobisen jäännösmonomerin määrästä. Näiden monomerien imeydyttyä paperiin paperin hydrofobisuus kasvaa. Monomerit ovat kuitenkin terveydelle haitallisia voimakashajuisia aineita, jolloin niiden suuri pitoisuus dispersiossa ei ole suotavaa.

Pintaliimauskokeiden tulosten perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa paperin musteenkestoa aikaisemmin tunnettuja ja tässä
vertailuesimerkkeinä käytettyjä polymeeridispersioita paremmin. Paperin
musteenkeston (HST) on muissa tutkimuksissamme todettu korreloivan
myös paperin vedenkeston ja ink jet -ominaisuuksien kanssa. Musteenkeston parantuessa myös paperin vedenkesto ja ink jet -ominaisuudet paranevat.





Patenttivaatimukset

- 1. Polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää tuotteen kuivaainepitoisuudesta laskettuna komponentteinaan
- a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste (DS) on 0,01 1 ja rajaviskositeetti kationisoituna > 1,0 dl/g,
- b) 50-95%, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeriä,

joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on –50-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C ja edullisimmin 10-50°, sekä

c) vettä.

30

35

40

45

5

- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että tärkkelyksen kationisuusaste on 0,04 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5 15 dl/g.
- 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että monomeriseoksesta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on 10-50°C, edullisesti 20-50°C.
- Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että monomeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.
 - 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää

5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä,

0-19 % akryylinitriiliä,

10-60 % akrylaatteja ja

10-60 % styreeniä,

sekä vettä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää

15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä,

5-19 % akryylinitriiliä,

20-50 % akrylaatteja ja

20-40 % styreeniä,

sekä vettä.

- 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että se käsittää
 - 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja rajaviskositeetti
 - 3-15 dl/g, 19 % akryylinitriiliä,
 - 30 % akrylaatteja,





31 % styreeniä, sekä vettä.

5

15

20

- 8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeeridispersion valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on –50-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C ja edullisimmin 10-50°.
- 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että tärkkelys liuotetaan alkaliseen vesiliuokseen yli 60°C:n lämpötilassa.
 - 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C ja pH alle 7.
 - 11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään anionisoitua ja/tai kationisoitua tärkkelystä.
 - 12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperinvalmistuksessa.
 - 13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperin pintaliimauksen lisäaineena.
- 14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.
- 15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö massaliimana.





Tiivistelmä

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridispersiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dispersion valmistamiseksi ja sen käyttöä paperin pintaliimauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	See Notifica Preliminary	ation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
31745 International application No.	International filing date (day/r	nonth'year)	Priority date (day/month/year)
PCT/FI00/00084	07.02.2000		05.02.1999
International Patent Classification (IPC) o			
COSF 251/00, D21H 17/	20. D21H 21/16.	D21H 21/	′20, D21H 19/58
C08F 231/00, B2111 1//			
Applicant	_		
Raisio Chemicals Ltd	et al		
This international preliminary exa Authority and is transmitted to the	mination report has been prepare applicant according to Article	red by this Inter 36.	national Preliminary Examining
2. This REPORT consists of a total of	of 5 sheets, incl	uding this cover	sheet.
	mind by ANNEYES in sheets	of the descripti	on, claims and/or drawings which have
I I I am and ad and are the h	paging for this remort and/or should	S comaining rec	diffications made colors and
	n 607 of the Administrative Inst	ructions under t	
These annexes consist of a total of	sheets.		
This report contains indications re	elating to the following items:		
I Basis of the report			
II Priority			
III Non-establishment o	f opinion with regard to novelty	, inventive step	and industrial applicability
IV Lack of unity of inve			
V Reasoned statement citations and explana	under Article 35(2) with regard ations supporting such statemen	to novelty, inve t	entive step or industrial applicability;
VI Certain documents c			
VII Certain defects in the	e international application		
VIII Certain observations	on the international application	ı	
Date of submission of the demand	Dat	e of completion	of this report
Date of submission of the definance		-	
22.06.2000	22.06.2000 22.02.2001		
Name and mailing address of the IPEA/S	-	horized officer	
Patent- och registreringsverket Box 5055	Telex 17978		(1)
S-102 42 STOCKHOLM	PATOREG-S E1	len Setr	·éus/MP -782 25 00
Facsimile No. 08-667 72 88 Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January)		ephone No. Ub-	102 23 00



1	
Int	onal application No.
PCT,	FI00/00084

I.	Basi	sis of the report	
1.	With	regard to the elements of the international application:*	
	\boxtimes	the international application as originally filed	
		the description:	, as originally filed
		pages	
		pages	, filed with the letter of
		pages	, filed with the fetter of
		the claims:	, as originally filed
		pages	, as amended (together with any statement) under article 19
		pages	, filed with the demand
		pagespages	filed with the letter of
		the drawings:	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of
		the sequence listing part of the description:	
		magaa	, as originally filed
			, med with the demand
		pages	, filed with the letter of
	These	the language of a translation furnished for the purposes of international application was filed, unless otherwise indicated under the language of a translation furnished for the purposes of international application (und the language of publication of the international application (und the language of the translation furnished for the purposes of internation or 55.3). In regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed iminary examination was carried out on the basis of the sequence light contained in the international application in written form. If itled together with the international application in computer reached furnished subsequently to this Authority in written form. If the statement that the subsequently furnished written sequence international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable been furnished.	owing languageEnglish which is: national search (under Rule 23.1(b)). er Rule 48.3(b)). emational preliminary examination (under Rules 55.2 and/ in the international application, the international isting: dable form. orm. listing does not go beyond the disclosure in the
4	in th	The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages the claims, Nos. the drawings, sheet/fig This report has been established as if (some of) the amendment beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental placement sheets which have been furnished to the receiving Office this report as "originally filed" and are annexed to this report since d 70.17). The amendments have resulted in the cancellation of: The amendments have resulted in the cancellation of: The amendments here amendments are amendments must be referred.	e in response to an invitation under Article 14 are referred to the they do not contain amendments (Rules 70.16
l **	' Any	y replacement sneet containing such amendments must be rejerred	





v.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement

1. Statement

			YES
Novelty (N)	Claims	1-15	NO NO
	Claims		NO
			YES
Inventive step (IS)	Claims	1-15	NO NO
	Claims		
	<i>a.</i> .		YES
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	NO
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The claimed invention relates to a starch-based polymer dispersion, which comprises a reaction product of starch and vinyl monomers. The claimed invention also relates to a process for producing said dispersion and to the use thereof, especially as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. The aim of the claimed invention is to provide dispersions, which have a novel composition and improved reactivity in comparison with the prior known dispersions. This is achieved by using a polymer dispersion comprising 5-50 % starch, 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water. The starch has a degree of substitution, relative to the cationic or anionic substituents, of from 0,01 to 1 and an intrinsic viscosity when cationised and/or anionised of >1,0 dl/g. The copolymers are produced by using non-degraded or slightly oxidised (e. g. peroxide- or hypochlorite-oxidised) starch. The ionic groups formed in the oxidation and cationisation and the high molecular weight of the starch stabilise the particles, and thus emulsifiers do not have to be used.

The following documents in the International Search Report are considered to be the most relevant and will therefore be discussed:

D1 WO 9405855 A1 D2 JP 10183493 A D3 JP 7109691 A

.../...

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

D1 relates to paper size mixtures. They are obtained by mixing aqueous suspensions of degraded cationic starch with finely divided aqueous 0,5-5 wt.% polymer dispersions (which act as paper sizes), and emulsifying 14-22C alkyldiketenes in the mixture. The starch is degraded by using an enzyme. mixtures are used as bulk and surface sizing agents for paper and produce an adequate instantaneous sizing effect without reducing the whiteness of the paper.

D2 discloses a grafted starch polymer. The polymer is obtained by polymerising a 20-80 pts.wt.-vinyl monomer mixture in an aqueous solution containing 20-80 pts.wt.-cationic starch. The vinyl monomer mixture comprises as its principal constituent: (b) anionic vinyl acrylamide and/or methacryl amide; monomer copolymerisable with the amide; and/or (c) a cationic vinyl monomer copolymerisable with the amide. The finishing surface in paper superior effects has printability, ink jet printability, and paper maceration.

Additives for papermaking are disclosed in D3. The additives contain a graft polymer as the effective component. mixture is prepared by polymerising monomer a acrylamide and/or methacrylamide, consisting of (a) anionic vinyl monomer and (c) a cross-linking vinyl monomer in a solution containing cationic starch.

None of the above cited documents or any combination of them discloses that a starch-based composition comprising 5-50 %non-degraded or slightly oxidised starch, which has a high molecular weight (i. e. high intrinsic viscosity) and a degree of substitution of 0,1-1,0, and 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water can be used as a as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. Furthermore, none of the above cited documents discloses a process for making the claimed dispersion. Therefore, the subject matter of claims 1-15 is considered to fulfil the requirement of novelty, inventive step and industrial applicability.





VIII	. C	ertain obs	ervati	ons o	n the inter	matio	nal applica	tion						_,	
The supp	follo	wing obse d by the de	rvatior scripti	is on t	he clarity of made:	of the	claims, desc	cription,	and di	rawings	or on the ques	tion whet	her the o	claims are fi	ally
ij	he nt	perce erpre	enta ted	age as	that weigh	is nt ⁹	mentio	oned	in	the	applica	ition	has	been	

PATENT COOPERATION TREATY PCT

REC'D	2 0	MAR	2001
٥د٠/			PC

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	See Notifica Preliminary	ation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)			
31745	International filing date (day		Priority date (day month year)			
International application No.	07.02.2000	morare vear	05.02.1999			
PCT/F100/00084			00.02.02.0			
International Patent Classification (IPC) o CO8F 251/00, D21H 17/	r national classification and in 20, D21H 21/16,	D21H 21/	/20, D21H 19/58			
Applicant			į			
Raisio Chemicals Ltd	et al					
house amended and are the	of 5 sheets. including to Article of 5 sheets. including the ANNEXES. i.e., sheet shasis for this report and/or sheet n 607 of the Administrative In	cluding this cove ets of the descript ets containing re	r sheet. ion, claims and/or drawings which have ctifications made before this Authority			
3. This report contains indications r	elating to the following items:					
II Priority III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV Lack of unity of invention V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement						
VI Certain documents						
	ne international application					
VIII Certain observations on the international application						
Date of submission of the demand		Date of completion				
22.06.2000		22.02.200				
Name and mailing address of the IPEA/Patent- ocr. registreringsverke Box 5055 S-100 42 STACKHOLM Facsimile No. Uc-667 72 88	t Telex 17978 PATOREG-S	Authorized office Ellen Set Felephone No. O				

I.	Basi	s of the report		
1.	With r	regard to the eleme	nents of the international application:*	ļ
	\boxtimes		application as originally filed	
		the description:		as originally filed
			filed	with the demand
		pages		
		pages	. filed with the letter of	
		the claims:		as originally filed
			. as amended (together with any statemen	t) under article 19
			· med	
		pages	, filed with the letter of	
		the drawings:		
		pages		as originally filed
			, inc	d with the demand
		pages	, filed with the letter of	
			sting part of the description:	as originally filed
		pages		
		pages	. filed with the letter of	•
	the in Thes	the language of or 55.3). The regard to any nucleonized in the filed together we furnished subsett the statement to the statement to the language of the language of or 55.3). The statement to the statement to the statement to the language of the langua		which is: r Rules 55.2 and/ mational
1	4.	The amendmen	ents have resulted in the cancellation of:	
		the des	scription, pages	
		the clai	aims. Nos.	
		the dra	awings. sheet/fig	
	5.		is been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have be sclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).**	
	in an	this report as "ori id 70-17).	which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Artic riginally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rul	
	** .4 <i>i</i>	ny replacement she	neet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this rep	ort.

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability
	citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims Claims	1-15	YES NO
Inventive step (IS)	Claims Claims	1-15	YES NO
Industrial applicability (IA)	Claims Claims	1-15	YES NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The claimed invention relates to a starch-based polymer dispersion, which comprises a reaction product of starch and vinyl monomers. The claimed invention also relates to a process for producing said dispersion and to the use thereof, especially as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. The aim of the claimed invention is to provide dispersions, which have a novel composition and improved reactivity in comparison with the prior known dispersions. This is achieved by using a polymer dispersion comprising 5-50 % starch, 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water. The starch has a degree of substitution, relative to the cationic or anionic substituents, of from 0,01 to 1 and an intrinsic viscosity when cationised and/or anionised of >1,0 dl/g. The copolymers are produced by using non-degraded or slightly oxidised (e. g. peroxide- or hypochlorite-oxidised) starch. The ionic groups formed in the oxidation and cationisation and the high molecular weight of the starch stabilise the particles, and thus emulsifiers do not have to be used.

The following documents in the International Search Report are considered to be the most relevant and will therefore be discussed:

D1 WO 9405855 A1

D2 JP 10183493 A

D3 JP 7109691 A

.../...

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

D1 relates to paper size mixtures. They are obtained by mixing aqueous suspensions of degraded cationic starch with finely divided aqueous 0,5-5 wt.% polymer dispersions (which act as paper sizes), and emulsifying 14-22C alkyldiketenes in the mixture. The starch is degraded by using an enzyme. mixtures are used as bulk and surface sizing agents for paper and produce an adequate instantaneous sizing effect without reducing the whiteness of the paper.

D2 discloses a grafted starch polymer. The polymer is obtained by polymerising a 20-80 pts.wt.-vinyl monomer mixture in an aqueous solution containing 20-80 pts.wt.-cationic starch. The vinyl monomer mixture comprises as its principal constituent: acrylamide and/or methacryl amide; (b) anionic vinyl monomer copolymerisable with the amide; and/or (c) a cationic vinyl monomer copolymerisable with the amide. The finishing agent has superior effects in paper surface strength, printability, ink jet printability, and paper maceration.

Additives for papermaking are disclosed in D3. The additives contain a graft polymer as the effective component. The polymer is prepared by polymerising a monomer mixture consisting of (a) acrylamide and/or methacrylamide, anionic vinyl monomer and (c) a cross-linking vinyl monomer in a solution containing cationic starch.

None of the above cited documents or any combination of them discloses that a starch-based composition comprising 5-50 %non-degraded or slightly oxidised starch, which has a high molecular weight (i. e. high intrinsic viscosity) and a degree of substitution of 0,1-1,0, and 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water can be used as a as a surface sizing additive for paper and as a wet dry-strengthener for paper. Furthermore, none of the above cited documents discloses a process for making the claimed dispersion. Therefore, the subject matter of claims 1-15 is considered to fulfil the requirement of novelty, inventive step and industrial applicability.

Intermienal application No.
PCT-r100/00084

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are	fully
supported by the description, are made:	

The percentage that is mentioned in the application has been interpreted as weight $\ensuremath{\$_{\text{-}}}.$